

14.11.03 #2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

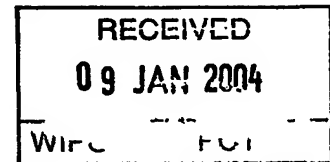
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-344146 ✓  
[ST. 10/C]: [JP 2002-344146]

出 願 人  
Applicant(s): クラリアント ジャパン 株式会社

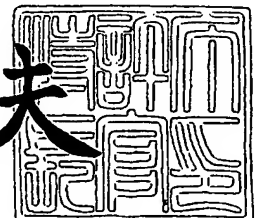


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K02067

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/40

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ  
パン 株式会社内

【氏名】 井川 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ  
パン 株式会社内

【氏名】 山本 敦子

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 超高耐熱ポジ型感光性組成物を用いたパターン形成方法****【特許請求の範囲】**

【請求項1】 [1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) キノンジアジド基を有する感光剤、(c) 光酸発生剤、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2] マスクを通して露光を行う工程、[3] 該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4] 全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載のパターン形成方法において、(b) キノンジアジド基を有する感光剤と(c) 光酸発生剤が、同じ露光波長に吸収活性を持ち、前記全面露光を該感光剤と光酸発生剤が共に吸収活性を持つ露光波長により行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 [1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(f) キノンジアジド基を有し、感光剤および光酸発生剤として機能する化合物、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2] マスクを通して露光を行う工程、[3] 該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4] 全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のパターン形成方法において、前記全面露光工程の後に[5] 加熱処理（ポストバーク）を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のパターン形成方法において、前記アルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂およびアクリル系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のパターン形成方法において、前記露光工程で用いられるマスクが、半透過膜をつけるかあるいは露光装置の解像限界以下の大きさのスリットまたはメッシュをいれて、部分的に光透過部の透過率が10%から90%になるようにしたハーフトーン部が存在するマスクであることを特徴とするパターン形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）などの製造の際に用いられるレジストパターンの形成方法、特にレジストの高耐熱性が要求されるTFT（Thin Film Transistor）アクティブマトリクス製造プロセスの方法のひとつである、ハーフトーンマスクを使った4マスクプロセス（フォトマスクの使用数を低減できるプロセス）や反射型TFT用の波形状残し材などの形成に好適な、超高耐熱レジストパターンの形成方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性組成物が用いられている。これら感光性組成物の内、ポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジドジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、多くの文献（例えば、特許文献1～4参照）に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。

**【0003】**

一方、従来TFTアクティブマトリクス基板のアレイ基板製造工程では、合計5枚以上のフォトマスクが使用されてきた。しかしながら、高マスク化は製造コストの高コスト化、プロセス時間の長時間化や製造歩留まりの低下の要因となっており、これを解決すべく省マスク化、すなわち4マスクプロセスの検討が行われている。そして、高開口率の液晶表示装置を少ないフォトマスクを使用して製造する方法が既に提案されている（例えば、特許文献5参照）。

## 【0004】

【特許文献1】特公昭54-23570号公報（1頁）

【特許文献2】特公昭56-30850号公報（1頁）

【特許文献3】特開昭55-73045号公報、（1～4頁）

【特許文献4】特開昭61-205933号公報（1頁、3～5頁）

【特許文献5】特開2002-98996号公報（2～5頁）

## 【0005】

上記のような省マスクプロセスでは、一般にハーフトーン露光により段差を有するレジストパターンを形成しドライエッチングを行う工程が必要とされ、このドライエッチングの際のレジスト膜のドライエッチング耐性を向上させるために、フォトレジストパターンに加熱処理を行っている。ここで要求される耐熱温度は一般に130℃以上であるが、従来のポジ型フォトレジストでは、この加熱工程でパターンが垂れるなどの問題があり、ドライエッチングの条件をより穏やかな条件に変更して対応するなどの方法により製造を行うなどのプロセスの改善やポジ型フォトレジスト材料の耐熱性の向上が必要とされる。

## 【0006】

また反射型TF Tの場合、波型形状等の残し材を作り、その上にA1等の高反射性の金属をスパッタリングしてカバーすることが必要であるが、水分の吸着や金属イオンのマイグレーションを抑えるために、あるいは反射型TF Tパネルの製造工程中でこの波型形状残し物がMIBK（メチルイソブチルケトン）やTHF（テトラヒドロフラン）やNMP（N-メチル-2-ピロリドン）等の有機溶剤にさらされる。このため、これらの溶剤に対する耐性を持たせるために、ポストバークが必要とされる。しかしながら、従来のポジ型フォトレジストに一般に130℃以上のポストバークをかけるとフローしてしまい、必要なもとの波型形状が崩れてしまうという問題がある。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、TF Tアクティブマトリクス基板の製造など、フォトレジストパターンの高耐熱性が要求されるプロセスにおいて良好な

超高耐熱ポジ型パターンを形成することができる、ポジ型感光性組成物を使用したパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

また、本発明は、TFTアクティブマトリクス基板の製造など、フォトレジストパターンの高耐熱性が要求されるプロセスにおいて、ハーフトーンマスクを使用して、良好な超高耐熱の段差を有するパターンや、波型形状のパターンを形成することができる、ポジ型感光性組成物を使用したパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、特定の組成のポジ型の感光性組成物を用い、露光、現像後、全面露光を行い、必要に応じ加熱処理（ポストバーク）することにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明に至ったものである。

#### 【0010】

すなわち、本発明は、[1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) キノンジアジド基を有する感光剤、(c) 光酸発生剤、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2] マスクを通して露光を行う工程、[3] 該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4] 全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法に関する。

#### 【0011】

また、本発明は、上記パターン形成方法において、(b) キノンジアジド基を有する感光剤と(c) 光酸発生剤が、同じ露光波長に吸収活性を持ち、前記全面露光を該感光剤と光酸発生剤が共に吸収活性を持つ露光波長により行うことを特徴とするパターン形成方法に関する。

#### 【0012】

更に、本発明は、[1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(f) キノンジアジド基を有し、感光剤および光酸発生剤として機能する化合物、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2] マスクを通

して露光を行う工程、〔3〕該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで〔4〕全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法に関する。

#### 【0013】

また、本発明は、上記いずれかのパターン形成方法において、前記全面露光工程の後に〔5〕加熱処理（ポストバーク）を行うことを特徴とするパターン形成方法に関する。

#### 【0014】

また、本発明は、上記いずれかに記載のパターン形成方法において、前記アルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂およびアクリル系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするパターン形成方法に関する。

#### 【0015】

また、本発明は、上記いずれかに記載のパターン形成方法において、前記露光工程で用いられるマスクが、半透過膜をつけるかあるいは露光装置の解像限界以下の大きさのスリットまたはメッシュをいれて、部分的に光透過部の透過率が10%から90%になるようにしたハーフトーン部が存在するマスクであることを特徴とするパターン形成方法に関する。

#### 【0016】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の感光性組成物において用いられるノボラック樹脂は、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性組成物において用いられるノボラック樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られる。

#### 【0017】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、



2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビス p-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルジン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2, 3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトールなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

#### 【0018】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

#### 【0019】

本発明の感光性組成物において用いられるノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5,000～100,000が好ましく、より好ましくは、ポリスチレン換算で5,000～50,000である。

#### 【0020】

また、アルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂の他、ビニルフェノール系樹脂、又はアクリル系樹脂であっても構わない。アルカリ可溶性アクリル系樹脂としては、例えば、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸との共重合体を挙げることができる。

#### 【0021】

一方、本発明の感光性組成物において用いられる、キノンジアジド基を有する

感光剤は、キノンジアジド基を有する感光剤であれば何れのものでも良いが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等が挙げられ、特に水酸基が好適である。水酸基を有する低分子化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、水酸基を有する高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール等が挙げられる。また、キノンジアジドスルホン酸ハライドと水酸基を有する化合物の反応物は、単一エステル化物でもエステル化率の異なる二種以上の混合物であっても良い。これらキノンジアジド基を有する感光剤は、本発明においては、感光性組成物中の樹脂成分100重量部に対し、通常1~30重量部の量で用いられる。

#### 【0022】

本発明の感光性組成物において用いられる光酸発生剤（放射線の照射により酸を発生する化合物）としては、放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものでもよい。このような化合物としては、従来、化学増幅型レジストにおいて光酸発生剤として用いられているものが好ましいものとして挙げられる。このような光酸発生剤としては、オニウム塩では、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等（ハロメチルトリアジン誘導体等）が、ジアゾケトン化合物では、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が、スルホン化合物では、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキル

スルホン酸エステル、アリアルスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。

#### 【0023】

本発明の感光性組成物で用いられる光酸発生剤として特に好ましいものは、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンに代表されるトリアジン系あるいは5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルに代表されるシアノ系の酸発生剤である。光酸発生剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常0.05~9重量部、好ましくは、0.5~3.0重量部である。

#### 【0024】

さらにキノンジアジド基を含有する化合物として、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニル化合物を使用すると、この化合物は感光剤としても光酸発生剤としても働くことができ、したがって上記(b)と(c)を一つの物質で代用することが可能である。

#### 【0025】

本発明で用いられる架橋剤としては、放射線照射部で発生した酸の作用を受けてアルカリ可溶性樹脂を架橋させ、硬化させるものであればよく、特に限定されるものではないが、メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系の架橋剤、多官能性エポキシド基含有化合物など種々の架橋剤が挙げられる。メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系などの架橋剤のうち低分子架橋剤としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミンおよびテトラメトキシメチルメラミンのようなメチロール化メラミンまたはそのアルキルエーテル体、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミンおよびトリメトキシメチルベンゾグアナミンのようなメチロール化ベンゾグアナミンまたはそのアルキルエーテル体、N,N-ジメチロール尿素またはそのジアルキルエーテル体、3,5-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1,3,5-オキサジアジン-4-オン(ジメチロールウロン)またはそのアルキル

エーテル体、テトラメチロールグリオキサールジウレインまたはそのテトラメチルエーテル体、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル) 4-メチルフェノールまたはそのアルキルエーテル体、4-tert-ブチル-2, 6-ビス(ヒドロキシメチル) フェノールまたはそのアルキルエーテル体、5-エチル-1, 3-ビス(ヒドロキシメチル) ペルヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2-オン(N-エチルジメチロールトリアゾン) またはそのアルキルエーテル体などが好ましいものとして挙げられる。また、メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系の架橋剤のうち高分子架橋剤としては、アルコキシアルキル化メラミン樹脂やアルコキシアルキル化尿素樹脂などのアルコキシアルキル化アミノ樹脂、例えばメトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが好ましいものとして挙げられる。また、多官能性エポキシド基含有化合物とは、1分子中にベンゼン環または複素環を1個以上含み、かつエポキシ基を2個以上含んでいる化合物である。

#### 【0026】

本発明で用いられる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン(NMP) 等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0027】

本発明において用いられる感光性組成物には、必要に応じ接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、トープチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ&ケミカル社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越ケミカル社製）がある。なお、特開平6-35183号公報には、カラーフィルターを製造する方法において、酸により硬化しうる樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、光酸発生剤、染料、溶剤からなるカラーフィルター形成用組成物を用いることが記載されている。この方法は、解像度、耐熱性等の優れたカラーフィルターを得ることを目的とするものであるが、本発明のように半導体やTFTの製造などにおいて要求されるような高解像性、超高耐熱性を得ることができるものではなく、また本発明の如く段差形状、波型形状など、目的に応じた種々の形状、プロファイルを有するパターンを形成することができるものでもない。その理由は次ぎのようなことによると推察される。すなわち、前記カラーフィルター形成用の組成物においては、染料が膜形成成分の一つとして用いられていることから、パターン露光時に用いられた光は染料により吸収されてしまい、光が膜の底部にまで達せず、結果解像度が落ちてしまう。前記カラーフィルター用の組成物では、カラーフィルターに要求されるような数百ミクロンという大きさのパターンを得ることでは支障がないとしても、数十ミクロンから数ミクロン、あるいはサブミクロンの解像性が必要な、半導体やTFTアレイ製造に必要なパターン形成には使用できない。また、全面露光の際にも同様に光が膜の途中で吸収されてしまうため、必要な酸が膜の下部では発生せず、十分な架橋を起すことができず、その結果膜の耐熱性を下げてしまう。さらに、染料は昇華性が高いものが多く、膜から染料が抜けた場合にプロセス中の装置を汚染してしまうばか

りでなく、膜自身がポーラスとなって耐溶剤性や耐エッチング液性が低下する不具合を起したり、昇華しない染料であっても染料自身耐熱性が低く、膜の耐熱性も低くならざるを得ない。本発明は、染料を任意成分にもしないもので前記カラーフィルター用の組成物と本質的に異なり、半導体あるいはTFT製造などに要求される高解像性、超高耐熱性のレジストパターンの形成が可能となるものである。

#### 【0028】

本発明のパターン形成方法をプロセスに沿って示す。まず、前記感光性組成物をシリコンウエハーやガラス基板等の基材にスピン塗布、スリット塗布等の方法で塗布する。基材には、表面にシリコン酸化膜、アルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜、更には半導体素子、回路パターンなどが必要に応じ設けられたものなどでもよい。また、塗布法は、前記具体的に示したものに限られず、従来感光性組成物を塗布する際に利用されている塗布法のいずれのものであっても良い。感光性組成物を基材上に塗布した後、基板を対流式のオープンやホットプレート等にて、70℃から110℃に加熱し（プリベーク）、溶媒成分を飛ばし、前記感光性組成物のフィルムを基材上に形成する。この基材を所望のマスクを介してパターンニングのため露光する。この時の露光波長は、従来感光性組成物を露光する際に利用されている、g線（436nm）、h線（405nm）、i線（365nm）、KrF（248nm）、ArF（193nm）などの単波長や、g線とh線の混合波長、ブロードバンドと呼ばれるg線、h線、i線が混合したものなど、いずれのものであっても良い。

#### 【0029】

このパターンニング露光の後、アルカリ現像液にて現像することにより、露光部が溶け出し、未露光部だけが残し、ポジパターンが形成される。アルカリ現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム等の第四級アミンの水溶液や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の無機水酸化物の水溶液が一般的である。ここで、露光部が現像液に溶け出し、未露光部が基材に残るのは、成分（b）のキノンジアジド基を有する感光剤が露光によってカルボン酸に変化し、このカルボン酸がアルカリ溶解性であるためである。この時、同時に露光部では成分（c）の酸発

生剤からも酸が発生させられるがこの酸自身はパターン露光に影響を与えることはほとんどない。

#### 【0030】

次に、現像まで終わったパターンニング基材を、再度パターンニング露光で使したのと同じ露光波長でマスクを介せずあるいはブランクマスク（すべての光が透過）を使って、全面露光を行う。全面露光が終わった基材を対流式のオープンやホットプレート等にて、110から160℃に加熱（ポストバーク）することにより膜を焼き固める。ここで、全面露光することにより、最初のパターンニング露光時には未露光部であったところが露光されるため、成分（c）の酸発生剤から酸が発生し、この酸が触媒となって、引き続き行うポストバークによって、成分（a）のアルカリ可溶性樹脂と成分（d）の架橋剤が架橋反応を起こし、強固な膜を形成することができるようになる。

#### 【0031】

この架橋はポストバークの熱をもらいながら固まっていくため、ベースレジンがフローすることなく、現像後の形状を保ちながら固まっていくことになる。したがって、従来のポジ型感光性組成物と従来のプロセスでは、ポストバークにおいて120℃付近以上の温度がかかると、パターンがだれたり、丸まったりといった問題が起こっていたが、本発明ではそのような現象は起きない。さらに、本発明によれば、ライン・アンド・スペースや、ドットやホール等の通常パターンはもとより、部分的にハーフトーン部を有するマスクを使って、レジストを中途の厚みで残した凹凸形状が含まれるパターンニング、さらには波型形状にしたパターンニングに対しても、ポストバーク後の高い耐熱性が実現できる。

#### 【0032】

マスク中の前記ハーフトーン部は、例えば、アモルファスシリコン膜、窒化ケイ素膜、クロム膜などを適度の厚みにした半透過膜をマスクの所定部につける（設ける）か、露光装置の解像限界以下の大きさのスリットあるいはメッシュパターンを所定部に設けることによって光透過部の透過率が10%～90%になるようにすることにより形成できる。また、波型形状のパターンニングを行うには、例えば、マスクとして、露光装置の解像限界以下で解像限界近傍のライン・アンド

・スペースパターンをマスクに設ければよい。

### 【0033】

上記においては、感光性組成物が感光剤と光酸発生剤を含むものについての例を示したが、前記したように、本発明においては感光剤と光酸発生剤の機能を有する単一の化合物を用いた場合にも、上記と同様のプロセスで耐熱性パターンを形成することができる。また、上記においては、感光剤および光酸発生剤が同じ露光波長に対して吸収活性を有する化合物を用いた例を示した。このように感光剤と光酸発生剤が同じ露光波長に対して吸収活性を有すれば、パターン露光と全面露光とを同じ露光装置を用いて実施でき、二種の露光装置を準備する必要がないため好ましいが、本発明のパターン形成方法はこれに限られるものではなく、感光剤と光酸発生剤が同じ露光波長に対して吸収活性を有さないものであってもよい。この場合には、パターン露光と、全面露光の露光波長を感光剤および酸発生剤のそれぞれの感光波長として露光を実施すればよい。

### 【0034】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 【0035】

#### 合成例1（ノボラック樹脂の合成）

m-クレゾール/p-クレゾールを6/4の比率で混ぜた混合クレゾール100重量部に対し、37重量%ホルムアルデヒド56重量部、蓚酸2重量部の割合で仕込み、反応温度100℃で5時間常法により反応させた。このノボラック樹脂の分子量はポリスチレン換算で15,200であった。

### 【0036】

#### 合成例2（感光剤の合成）

2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドを1/2.0の仕込み比（モル比）でジオキサン酸中に溶解し、トリエチルアミンを触媒として常法によりエステル化させた。生成されたエステルをHPLC（高速液体クロマトグラフィー）により測定する



と、ジエステル 29%、トリエステル 63%であった。

### 【0037】

#### 合成例 3（感光剤兼酸発生剤の合成）

2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニルクロライドを 1/2. 0 の仕込み比（モル比）でジオキサン酸中に溶解し、トリエチルアミンを触媒として常法によりエステル化させた。生成されたエステルを HPLC により測定すると、ジエステル 25%、トリエステル 61%であった。

### 【0038】

#### 実施例 1

合成例 1 によるノボラック樹脂 100 重量部に対し、合成例 2 による感光剤を 17 重量部、さらに酸発生剤として 2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンを 1 重量部と架橋剤としてメトキシメチル化メラミン樹脂であるサイメル 300（三井サイテック製）を 5 重量部の比率でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、スピン塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストライエーション、を防止するためにフッ素系界面活性剤、フロラード F-472（住友スリーエム社製）を 500 ppm 添加してさらに攪拌した後、0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、本発明の感光性組成物を調製した。この組成物を 4 インチシリコンウェハー上にスピン塗布し、100℃、90 秒間ホットプレートにてプリベーク後、3  $\mu\text{m}$  厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜に g+h 線の混合波長を持つニコン製ステッパー FX-604F にてマスクを介してパターンニング露光を行ったのち、2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にて 60 秒間パドル現像した。パターンニング露光は、現像後のレジストパターンがマスク設計と同じく 5  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースが 1:1 に解像されている露光エネルギー量を適正感度として露光した。現像後、5  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースの断面を SEM（走査電子顕微鏡）で観察した。結果を表 1（現像後）に示す。表 1 から明らかなように、矩形のパターンが正常に形成されていた。

## 【0039】

この現像まで終わった基板に、パターンニング露光で使用したのと同じ露光装置で、ブランクマスク（すべての光が透過）を使って全面露光を行い、その後、基板を120℃、140℃、160℃の各ホットプレートにて 秒加熱することにより、ポストベークを行った。それぞれの温度でポストベークを行った後のパターンの断面をSEMで観察した。結果を表1に示す。表1に示されるように140℃のベークでも現像後の矩形が維持され、160℃においても、わずかに上部が丸みを帯びる程度で、高い耐熱性が維持されているのが確認された。

## 【0040】

## 比較例1

実施例1で使用した組成物のうち、酸発生剤としての2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンを抜いた組成物を感光性組成物として用いた以外は実施例1と同様にし、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表1に示す。表1に示されるように、現像後には問題のない矩形のパターンが形成されたものの、120℃のポストベークでは上部が丸くなり、140℃ではパターン底部がフローして広がりはじめ、160℃では完全にフローしてライン同士がつながってしまい、十分な耐熱性を得ることができなかった。

## 【0041】

## 比較例2

実施例1のパターン形成において、全面露光を行わなかったこと以外は実施例1と同様にし、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表1に示す。表1に示すように、比較例1とほとんど同じく、現像後には問題のない矩形のパターンが形成されたものの、120℃のポストベークでは上部が丸くなり、140℃ではパターン底部がフローして広がりはじめ、160℃では完全にフローしてライン同士がつながってしまい、十分な耐熱性を得ることができなかった。

## 【0042】

















## 実施例2

実施例 1 の感光性組成物の感光剤および酸発生剤を、感光剤兼光酸発生剤となりうる合成例 3 による合成物に変えること以外は実施例 1 と同様にして、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表 1 に示す。表 1 に示されるように、実施例 1 の結果と同様に、120℃、140℃のベークでも現像後の矩形が維持され、160℃においても、わずかに上部が丸みを帯びる程度で、高い耐熱性が維持されているのが確認された。

【0043】

【表 1】

表 1

	現像後	120℃ポストベーク後	140℃ポストベーク後	160℃ポストベーク後
実施例 1				
比較例 1				
比較例 2				
実施例 2				

【0044】

### 実施例 3

露光マスクとして、図 1 に示す 5  $\mu\text{m}$  のパターンとこれに隣接して 1.0  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターンのハーフトーン用マスク部を設けたマスクを用いる以外は実施例 1 と同様にして、パターン形成およびパターン形状の観察

を行った。ハーフトーン部に設けられた $1.0\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースは、露光に使用された露光装置であるニコン製ステッパF X-604Fのメーカー保証解像限界である $3.0\mu\text{m}$ （ライン・アンド・スペースにて）をはるかに下回るものである。結果を表2に示す。表2に示されるように、ハーフトーン部は解像されず、結果的に露光量が約半分になったのと同じ効果となり、現像後残膜が約半分の高さの所望のプロファイルを有するパターンが形成された。また、 $120^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$ 、 $160^\circ\text{C}$ のいずれのポストベーク後においても形状の変化はなく、十分、耐熱性をもったハーフトーンパターンプロファイルが維持できることが確認された。

### 【0045】



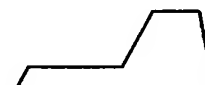





#### 比較例3

全面露光を行わなかったこと以外は実施例3と同様にして、パターン形成及びパターン形状の観察を行った。結果を表2に示す。表2に示すように、現像後においては実施例3と同じく問題のないハーフトーンパターンが形成されたものの、ポストベークをかけると簡単にフローしてしまい、ハーフトーン部と完全な未露光部とが繋がってしまい、ハーフトーン手法が使えないプロファイルになってしまう。

### 【0046】

【表2】

表 2

	現像後	120℃ポストベーク後	140℃ポストベーク後	160℃ポストベーク後
実施例3				
比較例3				

## 【0047】

## 実施例 4

実施例3で使用したハーフトーンマスクの考え方を使って、マスクデザインを工夫すると波型形状を有する高耐熱性パターンを得ることができる。すなわち使用露光装置であるニコン製ステッパーFX-604Fのメーカー保証解像限界である $3.0\mu\text{m}$ （ライン・アンド・スペースにて）をわずかに下回る $2.5\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペース部を設けたマスクを使用した以外は実施例3と同様にして、パターン形成およびパターンの形状の観察を行った。結果を表3に示す。表3に示すように現像後は所望の波型形状が得られ、全面露光後のポストベークにおいては、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $140^{\circ}\text{C}$ 、 $160^{\circ}$ どのいずれの温度においても波型形状はくずれていなかった。

## 【0048】

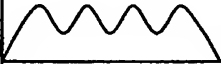
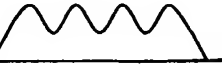
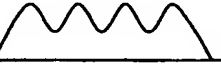


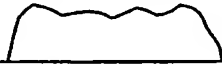


## 比較例 4

全面露光を行わなかった以外は実施例4と同様して、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表3に示す。表3に示すように、実施例4と同じく現像後には問題のない波型形状が形成されたものの、ポストベークをかけると簡単にフローしてしまい、波型形状はまったく維持できていなかった。

## 【0049】

【表 3】

表 3

	現像後	120℃ポストベーク後	140℃ポストベーク後	160℃ポストベーク後
実施例 4				
比較例 4				

【0050】

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来の組成とプロセスでは不可能であった超高耐熱のフォトレジストパターンを形成することが可能となり、通常のリソグラフィにおいて超高耐熱レジストを形成できることはもちろん、ハーフトーンプロセスや波型形状残し材としての特殊用途においても、耐熱性、ドライエッチ耐性に優れるパターンを形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

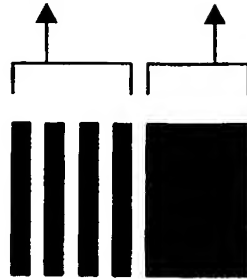
## 【図 1】

ハーフトーン部を有するマスクの一例である。

【書類名】 図面

【図 1】

1  $\mu$ m ライン&スペース      5  $\mu$ m ライン



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** TFTアクティブマトリクス基板の製造など、フォトレジストパターンに高耐熱性が要求されるプロセスにおいて、ポジ型感光性組成物を用いて良好な超高耐熱ポジ型パターンを形成する。

**【解決手段】** (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) キノンジアジド基を有する感光剤、(c) 光酸発生剤、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基板上に塗布した後マスクを通して露光を行い、該露光部を現像除去してポジ型像を形成した後、形成されたポジ型像を全面露光し、必要に応じポストベークを行う。キノンジアジド基を有する感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニル化合物を用いれば、この化合物は酸発生剤としても機能するため、上記(c)成分を省略することができる。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-344146
受付番号	50201794636
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年11月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 4 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 7 0 4 0 6 0 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 7 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区港島中町六丁目 1 番地 神戸商工会議所ビル

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 8 年 5 月 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都文京区本駒込二丁目 2 8 番 8 号 文京グリーンコート  
センターオフィス 9 階

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社